

Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren als Promoter für die Alkyldiketenleimung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren als Promoter für die Masseleimung von Papier mit Alkyldiketenen.

10 Wässrige Alkyldiketendispersionen, die mit kationischer Stärke oder mit anionischen Emulgatoren stabilisiert sind, sind handelsübliche Masseleimungsmittel für Papier. Die volle Leimungswirkung der mit Alkyldiketendispersionen geleimten Papiere entwickelt sich erst bei der Lagerung der geleimten Papiere. Solche Papiere können daher nicht unmittelbar im Anschluß an die Papierherstellung weiterverarbeitet, z.B. mit Streichfarben veredelt, oder bedruckt werden. Sie müssen vielmehr mindestens 24 Stunden gelagert werden, bis sich eine ausreichende Leimungswirkung ausbildet.

20

Aus der US-A-4,317,756 ist eine Leimungsmittelmischung bekannt, die ein hydrophobes, gegenüber Cellulose reaktives Leimungsmittel wie Alkylketendimere, und ein kationisches Polymer wie beispielsweise ein Kondensationsprodukt aus Epichlorhydrin und Bis-25 aminopropylpiperazin enthalten. Die kationischen Polymeren erhöhen die Geschwindigkeit der Ausbildung der Leimung, d.h. sie wirken als Promoter.

Eine schnellere Ausbildung des Leimungseffektes von wässrigen Alkyldiketendispersionen wird gemäß der US-A-4,784,727 mit Hilfe von Terpolymeren erreicht, die Styrol, N,N,-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und Acrylnitril einpolymerisiert enthalten.

Aus der WO-A-98/33979 ist eine wässrige Dispersion eines Reaktiv-35 leimungsmittels für Cellulose bekannt, die eine kationische organische Verbindung mit einer Molmasse von weniger als 10000 und einen anionischen Stabilisator enthält.

Aus der WO-A-00/23651 sind wässrige, anionisch eingestellte Leimungsmitteldispersionen bekannt, die durch Dispergieren eines Reaktivleimungsmittels wie Alkyldiketen oder Alkenylbernsteinsäureanhydrids in Gegenwart eines anionischen Dispergiermittels in Wasser erhältlich sind. Als Dispergiermittel werden beispielsweise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder Kondensationsprodukte aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd oder amphiphile Copolymerisate aus hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und hydrophilen Monomeren.

mit einer anionischen Gruppe verwendet. Die Dispergiermittel können in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Leimungsmittel-dispersionen werden dem Papierstoff zugesetzt, wobei man gegebenenfalls die üblicherweise bei der Papierherstellung eingesetzten Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie Fixiermittel mitverwenden kann. Die volle Leimung des Papiers tritt auch bei Verwendung von anionischen Alkyldiketendispersionen nicht sofort ein, sondern ebenfalls - wie bei der Leimung von Papier mit kationisch dispergierten Alkyldiketendispersionen - erst nach längerer Lagerung des geleimten Papiers.

Gegenstand der EP-A-0 438 707 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus einem Störstoffe enthaltenden Papierstoff, wobei man als Fixiermittel für Störstoffe hydrolysierte Homo- und Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60% verwendet. Diese Polymeren werden vorzugsweise in Kombination mit einem kationischen Retentionsmittel eingesetzt.

20

Aus der WO-A-97/05330 ist die Verwendung von synthetischen kationischen Polymeren wie Polyvinylaminen und Polyvinylaminhydrochloriden, als Promoter für die Masseleimung von Papier mit Alkenylbernsäureanhydriden bekannt.

25

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Promotoren für die Masseleimung von Papier mit Alkyldiketen zu Verfügung zu stellen.

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert (bestimmt in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) von 30 bis 150 als Promoter für die Masseleimung von Papier mit Alkyldiketen.

35

Als Cellulosefasern für die Herstellung von Papier, Pappe und Karton kommen sämtliche dafür gängigen Typen in Betracht, z.B. Cellulosefasern aus Holzstoff und allen Einjahrespflanzen gewonnenen Fasern in Betracht. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder in ungebleichter Form verwendet werden können. Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe. Vorzugsweise verwendet man ungebleichte Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff

bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden.

Als Leimungsmittel zur Herstellung der wässrigen Alkyldiketendispersionen kommen beispielsweise Fettalkyldiketene in Betracht, die aus langkettigen gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen erhältlich sind. Die Alkyldiketene enthalten vorzugsweise 12 bis 22 C-Atome in der Alkylgruppe. Geeignete Alkyldiketene sind beispielsweise Tetradecyldiketen, Palmityldiketen, Oleyldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Außerdem eignen sich Alkyldiketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen wie Stearylpalmityldiketen, Behenylstearylalketen, Behenyloleyldiketen oder Palmitylbehenyldiketen. Verzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen und Stearyldiketen.

Die Fettalkyldiketene werden zu wässrigen Dispersionen verarbeitet, indem man sie zunächst schmilzt und die Schmelze unter Einwirkung von Scherkräften z.B. mit Hilfe eines Ultraturrax-Gerätes, in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke als Stabilisator dispergiert. Als Stabilisator können auch anionische Verbindungen eingesetzt werden. Verfahren zur Herstellung anionisch eingestellter wässriger Dispersionen von Alkyldiketenen sind z.B. aus der WO-A-00/23651 bekannt, vgl. Seiten 2 bis 12. Zur Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden die Alkyldiketene üblicherweise auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunkts erhitzt und in geschmolzener Form in Wasser unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert. Hierfür benutzt man z.B. Homogenatoren. Um die dispergierten Leimungsmittel in der wässrigen Phase zu stabilisieren, verwendet man entweder eine kationische Stärke oder mindestens ein anionisches Dispergiermittel aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus

- 35 (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,
- (c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie
- 40 (d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.

Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin,

Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile 5 hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze 10 werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von 15 Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in 20 Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 Mol Harnstoff pro Mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro Mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.

25

Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise 30 durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.

35 Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus

(i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

40 (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

## Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol, α-Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Me-  
5 thacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylaminen, Vinyllester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkoholen, Vinylether von Alkoholen mit 3  
10 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.

Die amphiphilen Copolymerivate enthalten als hydrophile Monomere (b) z.B. C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>- monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren  
15 oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe

- 20 einpolymerisiert. Besonders bevorzugt sind wässrige Leimungs- mittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerivate aus

- (a) α-Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren  
25 Mischungen als hydrophobe Monomere und  
(b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxy- lierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Malein-  
30 säure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe

einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse M<sub>w</sub> von 1 500 bis  
35 100 000 haben.

Bevorzugt werden als anionische Dispergiermittel Copolymerivate aus Maleinsäureanhydrid mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Olefinen, besonders bevorzugt C<sub>8</sub>-Olefinen wie Octen-1 und Diisobuten. Ganz besonders bevor-  
40 zugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäure- anhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerivate werden bevorzugt in hydrolysiertter Form als wässrige Lösung oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vor-  
45 liegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind. Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,

Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc..

5

Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze.

- 10 Die Molmasse  $M_w$  der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3000 bis 20000, insbesondere von 1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg  
15 KOH/g Polymer.

- Die amphiphilen Copolymeren werden z.B. in Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, als anionisches Dispergiermittel zur Herstellung der  
20 Leimungsmittel-Dispersionen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man die amphiphilen Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 2, insbesondere 0,6 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu dispergierende Leimungsmittel. Bei alleiniger Verwendung von amphiphilen Copolymerisaten als Dispergiermittel erhält man wäßrige Leimungsmittel-  
25 Dispersionen, die formaldehydfrei und lagerstabil sind.

- Um wäßrige, anionische Leimungsmittel-Dispersionen herzustellen, kann man beispielsweise eine wäßrige Lösung mindestens eines Kondensationsprodukts oder mindestens eines amphiphilen Copolymerisats vorlegen und darin bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90°C das Leimungsmittel dispergieren. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben und unter starkem Rühren bzw. Scheren dispergiert. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt. Auf diese Weise kann  
30 man beispielsweise wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen herstellen, die 6 bis 65 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel dispergiert enthalten. Bevorzugt sind hochkonzentrierte Leimungsmittel-Dispersionen, die beispielsweise 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel in Gegenwart von 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder mindestens eines Kondensationsprodukts aus (b), (c) und/oder (d) dispergiert enthalten.  
40

Weitere bevorzugt in Betracht kommende Leimungsmittel-Dispersionen enthalten 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel und 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines amphiphilen Copolymerisats aus

5

(i) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und

(ii) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure,

10 Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

oder eines wasserlöslichen Salzes eines solchen Copolymerisats.

Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen haben eine 15 relativ geringe Viskosität, z.B. in dem Bereich von 20 bis 100 mpas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 20°C). Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen beträgt der pH-Wert beispielsweise 2 bis 8 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält wäßrige, an- 20 ionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm.

Die anionisch eingestellten Alkyldiketendispersionen können gege- 25 benfalls durch Zugabe einer ausreichenden Menge an kationischer Stärke kationisch eingestellt werden.

Erfnungsgemäß wird mindestens ein Vinylamineinheiten enthalten- 30 des Polymer als Promotor für Alkyldiketenleimungsmittel verwen- det. Die Menge an kationischen Polymeren beträgt beispielsweise 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern.

Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind bekannt, vgl. 35 US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295 und US-A-6,121,409. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltenden Poly- 40 meren hergestellt. Diese Polymeren sind z.B. erhältlich durch Po- lymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vi- nylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden.

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinyl- 45 carbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlen-

stoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis 5 C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder 10 bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten 15 Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropyl- 20 acrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter 25 Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter 30 Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acryl- 35 amide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

40 Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N- 45 Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der

freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In 5 Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid.

Die Copolymerivate enthalten beispielsweise

10 - 95 bis 5 mol-%, vorzugsweise 90 bis 10 mol-% mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids und

- 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

15 in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerivate herzustellen, geht 20 man vorzugsweise von Homopolymerivaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerivaten aus, die durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit

25 - Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkylvinylethern

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerivate 30 unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 70 bis 100 mol-% beträgt. Der Hydrolysegrad beträgt insbesondere 80 bis 100 mol-%. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerivate erfolgt nach bekannten 35 Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamin- einheiten der Polymerivate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen die freie Aminogruppen entstehen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere können in Form der freien Ba- 40 sen, der Ammoniaksalze oder auch in quaternierter Form als Promotor eingesetzt werden.

In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der verwendeten 45 Homo- und Copolymerivate 90 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerivate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerivate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerivaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinyl-

formamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird 5 ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamin- einheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenen- falls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogrup- 10 pen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vi- nylformamid entsteht. Die Molmassen  $M_w$  der Vinylamineinheiten ent- haltenden Polymerisate betragen z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 1000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). 15 Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 90 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Besonders bevorzugt werden kationische Polymere eingesetzt, die K-Werte von 85 bis 20 90 haben.

Die mittleren Molmassen  $M_w$  der Vinylamineinheiten enthaltenden Po- lymeren betragen z.B. 8000 bis 2 Millionen, vorzugsweise 70000 bis 240000.

25 Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispiels- weise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit 30 Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenn- grenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden.

Auch Derivate von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren kön- 35 nen als kationische Polymere eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, aus den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren durch Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harn- stoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamatbildung, Acylierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung oder Michaeladdition 40 der Aminogruppen des Polymeren eine Vielzahl von geeigneten Deri- vaten herzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei unver- netzte Polyvinylguanidine, die durch Reaktion von Vinylamin- einheiten enthaltenden Polymeren, vorzugsweise Polyvinylaminen, mit Cyanamid ( $R^1R^2N-CN$ , wobei  $R^1$ ,  $R^2 = H$ ,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_3$ - bis 45  $C_6$ -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, alkylsubstituiertes Phenyl oder

Naphthyl bedeuten) zugänglich sind, vgl. US-A-6,087,448, Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 5, Zeile 14.

- Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch
- 5 hydrolysierte Ppropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Ppropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, daß man beispielsweise N-Vinylformamid in wäßrigem Medium
- 10 in Gegenwart mindestens einer der genannten Ppropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepropften Vinylformamidineinheiten anschließend in bekannten Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.
- 15 Bevorzugt in Betracht kommende Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind Vinylamin-Homopolymere, 10 bis 95 % hydrolysierte Polyvinylformamide, partiell oder vollständig, vorzugsweise zu 90 - 95 % hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinyl-
- 20 acetat, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid jeweils mit K-Werten von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 90.

Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton erfolgt üblicherweise durch Entwässern einer Aufschlämmung von Cellulosefasern.

25 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kraftzellstoff. Von besonderem Interesse ist weiterhin der Einsatz von TMP und CTMP. Der pH-Wert der Cellulosefaseraufschlämmung beträgt beispielsweise 4 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8. Die Entwässerung des Papierstoffs kann diskontinuierlich oder kontinuierlich auf einer Papiermaschine vorgenommen werden. Die Reihenfolge der Zugabe von kationischem Polymer, Masseleimungsmittel und Retentionsmittel kann beliebig gewählt werden. Bevorzugt wird aber eine Verfahrensweise, bei der man zu der wäßrigen Cellulosefaseraufschlämmung eine Mischung aus einer wäßrigen Alkyldiketendispersion und mindestens einer Vinylamineinheiten enthaltenden Verbindung oder zunächst das kationische Polymer, vorzugsweise Polyvinylamin, und anschließend mindestens ein Alkyldiketendimer, oder eine Mischung von Alkyldiketendimeren zusetzt. Danach dosiert man vorzugsweise mindestens ein Retentionsmittel. Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird zunächst mindestens ein Alkyldiketen, dann das Retentionsmittel und zuletzt das Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisat dosiert. Alkyldiketendimere werden beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff,

40 45 bei der Masseleimung von Papier verwendet. Falls die wässrigen Dispersion der Alkyldiketendimeren bereits mindestens ein als Promoter einzusetzendes Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer ent-

halten, so setzt man beispielsweise, bezogen auf Alkylketendimer, 0,0001 % bis 2 %, vorzugsweise 0,001 % bis 1 % Gew.-% des Promoters ein.

- 5 Nach dem Entwässern des Papierstoffs und Trocknen des Papierprodukts erhält man in der Masse geleimte Papierprodukte wie Papier, Pappe oder Karton mit einem Flächengewicht von z.B. 20 bis 400 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 40 bis 220 g/m<sup>2</sup>.
- 10 Das Entwässern des Papierstoffs erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nichtionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschinen erreicht.
- 15

Als kationische Retentionsmittel kann man sämtliche dafür im Handel erhältlichen Produkte verwenden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, hochmolekulare Polyvinylamine, hochmolekulare Polyvinylamine mit K-Werten von mehr als 150, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, modifizierte Polyamine, die mit Ethylenimin gepropft und gegebenenfalls vernetzt sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyrine, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriaminamin, die mit Ethylenimin gepropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerivate von Acrylamid oder Methacrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerivate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind sogenannte Micropartikelsysteme aus kationischen Polymeren wie kationischer Stärke und feinteiliger Kieselsäure oder aus kationischen Polymeren wie kationischem Polyacrylamid und Bentonit.

Die kationischen Polymerivate, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, haben beispielsweise K-Werte nach Fikentscher von mehr als 150 (bestimmt in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von

25°C und einem pH-Wert von 7). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern, eingesetzt.

5 Falls sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 bei einer Polymer-  
10 konzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Die Molmassen Mw der Polymeren wurden durch Lichtstreuung gemessen.

#### Beispiele

##### 15 Cobb-Wert

Bestimmung erfolgte nach DIN 53 132 durch Lagerung der Papierblätter für einen Zeitraum von 60 Sekunden in Wasser. Die Wasser-  
aufnahme wird in g/m<sup>2</sup> angegeben.

20

Die HST-Werte wurden mit Hilfe des Hercules Size Testers gemäß TAPPI Test Methode T530 pm-89 bestimmt.

#### Dispersion 1

25

Wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke.

#### Dispersion 2

30

Wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke sowie zusätzlich 0,12%, bezogen auf Stearyldiketen, eines Polyvinylamins mit einem K-Wert von 90.

#### 35 Dispersion 3

Wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke sowie zusätzlich 0,12%, bezogen auf Stearyldiketen, eines hydrolysierten Polyvinylformamids mit  
40 einem Hydrolysegrad von 81% und einem K-Wert von 90.

#### Dispersion 4

Wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke sowie zusätzlich 0,12%, bezogen auf Stearyldiketen, eines modifizierten, hydrolysierten Polyvinylfomamids mit einem Hydrolysegrad von 95% und einem K-Wert von

90, wobei die Modifizierung durch Umsetzung des teilweise hydrolysierten Polyvinylformamids (67 mol.-% Vinylformamid- und 33 mol.-% Vinylamineinheiten) gemäß Beispiel 2 der WO-A-00/26468 durchgeführt wurde.

5

### Beispiel 1

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkenzellstoff mit einem Mahlgrad von 35° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4, 20% Calciumcarbonat, 0,6% einer kationischen Maisstärke und 0,04% eines kationischen Polyacrylamids (Polymix® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischung wurde auf 7,0 eingestellt. Die Mischung wurde anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 100 g/m<sup>2</sup> verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzyylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7% getrocknet. Unmittelbar nach dem Trocknen wurden der Cobb-Wert und der HST-Wert der Blätter bestimmt. Die Blätter wurden dann 24 Stunden bei 25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tabelle 1

30	Test Nr.	Dispersion	[%] Stearylketone, bez. auf trockenen Papierstoff	Cobb 60 in g/m <sup>2</sup> sofort	Cobb 60 in g/m <sup>2</sup> nach 24h
	1	Dispersion 1	0,07	56	32
	2	Dispersion 1	0,1	45	25
	3	Dispersion 2	0,07	44	29
	4	Dispersion 2	0,1	33	25
35	5	Dispersion 3	0,07	40	28
	6	Dispersion 3	0,1	34	24
	7	Dispersion 4	0,1	31	24

Test Nr. 1 und 2 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 3 bis 7 sind Beispiele gemäß Erfindung.

Tabelle 2

	Test Nr.	Dispersion	Menge Dispersion % Fibre Mass	HST in Sek. Sofort	HST in Sek. Nach 24h
5	8	Dispersion 1	0,07	32	122
	9	Dispersion 1	0,1	128	256
	10	Dispersion 2	0,07	92	143
	11	Dispersion 2	0,1	187	299
	12	Dispersion 3	0,07	88	151
	13	Dispersion 3	0,1	167	278
10	14	Dispersion 4	0,1	195	295

Test Nr. 8 und 9 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 10 bis 14 sind Beispiele gemäß Erfindung.

15

20

25

30

35

40

45

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit  
5 einem K-Wert (bestimmt in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei  
25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von  
0,5 Gew.-%) von 30 bis 150 als Promoter für die Masseleimung  
von Papier mit Alkyldiketenen.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der  
K-Wert der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren 60 bis  
90 beträgt.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere hydroly-  
sierte Poly-N-vinylformamide mit einem Hydrolysegrad von 1  
bis 100% einsetzt.
- 20 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man als Vinyleinheiten enthaltende Polymere hy-  
drolysierte Poly-N-vinylformamide mit einem Hydrolysegrad von  
70 bis 100% einsetzt.
- 25 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man Polyvinylamin als Promoter einsetzt.
- 30 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Vinylamineinheiten enthaltenden Polyme-  
ren in einer Menge von 0,0001 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf Al-  
kylketendimer, einsetzt.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AU3/08089

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 D21H17/17 D21H21/16 D21H23/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI          Section Ch, Week 199633          Derwent Publications Ltd., London, GB;          Class A89, AN 1996-324990          XP002265863          &amp; JP 08 146555 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 7 June 1996 (1996-06-07)          abstract</p> <p>---</p> <p>WO 98 33979 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6 August 1998 (1998-08-06)          cited in the application          page 4, line 27 -page 5, line 2          claim 13</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1
Y		1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 December 2003

Date of mailing of the International search report

13/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US82/03/08089

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 317 756 A (DUMAS DAVID H) 2 March 1982 (1982-03-02) cited in the application abstract -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/08089

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 8146555	A	07-06-1996	NONE		
WO 9833979	A	06-08-1998	AT 225436 T AU 729833 B2 AU 6010098 A BR 9807040 A CN 1107766 B DE 69808436 D1 DE 69808436 T2 DK 963484 T3 EP 0963484 A1 ES 2183324 T3 JP 3175774 B2 JP 2000509448 T NO 993741 A NZ 336787 A PT 963484 T RU 2169224 C2 WO 9833979 A1 SK 103099 A3 US 5969011 A US 6165259 A		15-10-2002 08-02-2001 25-08-1998 28-03-2000 07-05-2003 07-11-2002 10-07-2003 20-01-2003 15-12-1999 16-03-2003 11-06-2001 25-07-2000 27-09-1999 28-04-2000 31-01-2003 20-06-2001 06-08-1998 16-05-2000 19-10-1999 26-12-2000
US 4317756	A	02-03-1982	GB 1587912 A AT 375424 B AT 179281 A AT 370120 B AT 601178 A AU 534918 B2 AU 5427480 A BE 881262 A1 CA 1144691 A1 CH 643019 A5 DE 3000502 A1 FR 2474042 A1 JP 1621084 C JP 2044960 B JP 56101998 A NL 8000117 A ,B, SE 433235 B SE 8000053 A US 4243481 A		15-04-1981 10-08-1984 15-12-1983 10-03-1983 15-07-1982 23-02-1984 09-07-1981 22-07-1980 12-04-1983 15-05-1984 09-07-1981 24-07-1981 09-10-1991 05-10-1990 14-08-1981 03-08-1981 14-05-1984 04-07-1981 06-01-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/08089

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 D21H17/17 D21H21/16 D21H23/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199633 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1996-324990 XP002265863 & JP 08 146555 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 7. Juni 1996 (1996-06-07) Zusammenfassung ----	1
Y	WO 98 33979 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6. August 1998 (1998-08-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 27 -Seite 5, Zeile 2 Anspruch 13 ---- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19. Dezember 2003

13/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Naeslund, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/08089

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 317 756 A (DUMAS DAVID H) 2. März 1982 (1982-03-02) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/03/08089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 8146555	A	07-06-1996	KEINE		
WO 9833979	A	06-08-1998	AT 225436 T AU 729833 B2 AU 6010098 A BR 9807040 A CN 1107766 B DE 69808436 D1 DE 69808436 T2 DK 963484 T3 EP 0963484 A1 ES 2183324 T3 JP 3175774 B2 JP 2000509448 T NO 993741 A NZ 336787 A PT 963484 T RU 2169224 C2 WO 9833979 A1 SK 103099 A3 US 5969011 A US 6165259 A		15-10-2002 08-02-2001 25-08-1998 28-03-2000 07-05-2003 07-11-2002 10-07-2003 20-01-2003 15-12-1999 16-03-2003 11-06-2001 25-07-2000 27-09-1999 28-04-2000 31-01-2003 20-06-2001 06-08-1998 16-05-2000 19-10-1999 26-12-2000
US 4317756	A	02-03-1982	GB 1587912 A AT 375424 B AT 179281 A AT 370120 B AT 601178 A AU 534918 B2 AU 5427480 A BE 881262 A1 CA 1144691 A1 CH 643019 A5 DE 3000502 A1 FR 2474042 A1 JP 1621084 C JP 2044960 B JP 56101998 A NL 8000117 A , B, SE 433235 B SE 8000053 A US 4243481 A		15-04-1981 10-08-1984 15-12-1983 10-03-1983 15-07-1982 23-02-1984 09-07-1981 22-07-1980 12-04-1983 15-05-1984 09-07-1981 24-07-1981 09-10-1991 05-10-1990 14-08-1981 03-08-1981 14-05-1984 04-07-1981 06-01-1981